

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11271337 A**

(43) Date of publication of application: **08.10.99**

(51) Int. Cl.

G01N 37/00
G01B 11/30

(21) Application number: **10074663**

(22) Date of filing: **23.03.98**

(71) Applicant: **SEIKO INSTRUMENTS INC**

(72) Inventor: **YAMAMOTO NORITAKA**
CHIBA TOKUO
MURAMATSU HIROSHI

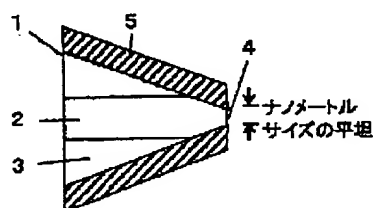
**(54) OPTICAL PROBE, ITS MANUFACTURE, AND
SCANNING-TYPE PROBE MICROSCOPE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical probe for preventing the output of light from a fiber from being attenuated greatly by exposing only the flatly machined core part of the tip part of an optical probe with a fine opening.

SOLUTION: An optical fiber 1 consists of a clad part 3 whose refractive index differs from that of a core part 2 for propagating light, a tip part 4 of an optical probe is in nm size and only the flatly and finely machine core part of the tip part 4 of the optical probe is exposed, and those other than the end part is covered with a metal film 5. A material for reflecting light such as gold, platinum, aluminum, chromium, and nickel is used for the metal film 5.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-271337

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号

G 0 1 N 37/00

G 0 1 B 11/30

F I

G 0 1 N 37/00

G 0 1 B 11/30

E

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-74663

(22) 出願日 平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 山本 典孝

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコーインスツルメンツ株式会社内

(72) 発明者 千葉 徳男

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコーインスツルメンツ株式会社内

(72) 発明者 村松 宏

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコーインスツルメンツ株式会社内

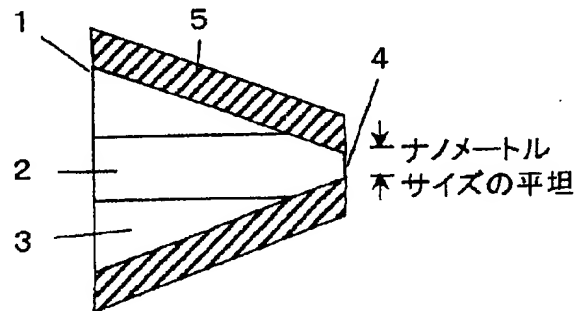
(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

(54) 【発明の名称】 光プローブおよび光プローブ製造方法と走査型プローブ顕微鏡

(57) 【要約】

【課題】 微小開口を有する光プローブ先端部は平らに加工したコア部のみを露出させることで、ファイバーから光のアウトプットを大きく減衰させない光プローブを提供する。

【解決手段】 光ファイバー1は、光を伝搬するコア部2と屈折率の異なるクラッド部3からなっており、光プローブの先端部4はナノメートルサイズで平らに微細加工されたコア部のみが露出しており、端部以外の部分が金属膜5で被覆されている。金属膜5としては金、白金、アルミニウム、クロム、ニッケル等の光を反射する材料が用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コア部とクラッド部で構成される光ファイバーの先端近傍がテーパ状に尖鋭化され、端部が光学開口として機能する光プローブにおいて、その端部が平面であるコア部のみが露出されており端部以外の部分が金属膜で被覆されていることを特徴とする光プローブ。

【請求項 2】 前記光プローブは形状がストレートであることを特徴とする請求項 1 記載の光プローブ。

【請求項 3】 前記光プローブは形状が鉤型であることを特徴とする請求項 1 記載の光プローブ。

【請求項 4】 前記光プローブにおいて先端付近の外径がステップ状に細く加工してあることを特徴とする特徴とする請求項 1 から 3 記載の光プローブ。

【請求項 5】 前記光プローブにおいてファイバーのコア部を優先的にエッチングする工程とファイバー先端を尖鋭化する工程によりコア先端部の形状を平らに加工する工程を含むことを特徴とする光プローブ製造方法。

【請求項 6】 前記光プローブは加熱し、熱引き破断する工程と、コア部を優先的にエッチングする工程とファイバー先端を尖鋭化する工程によりコア先端部の形状を平らに加工する工程を含むことを特徴とする光プローブ製造方法。

【請求項 7】 前記光プローブのコア部を優先的にエッチングする工程に用いるエッチング液はフッ化水素酸とフッ化アンモニウムの混合液からなることを特徴とする請求項 5 および 6 記載の光プローブ製造方法。

【請求項 8】 前記プローブの先端部と測定すべき試料あるいは媒体表面との間隔を、前記プローブ先端部と前記表面との間に原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力が作用する動作距離内に近づけた状態で、2 次元的な走査手段によって前記試料表面を走査するとともに、制御手段によって前記表面の形状に沿って前記プローブを制御し、試料形状を測定する走査型プローブ顕微鏡において前記プローブの先端と前記表面を相対的に水平方向あるいは垂直方向に振動させる振動手段と、前記プローブの変位を検出する変位検出手段と、前記検出手段が出力する検出信号に基づいて前記プローブの先端部と前記表面の間隔を一定に保つための制御手段を有するとともに、少なくとも請求項 1 から 4 記載の光プローブを有することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡。

【請求項 9】 前記プローブの先端部と測定すべき試料あるいは媒体表面との間隔を、前記プローブ先端部と前記表面との間に原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力が作用する動作距離内に近づけた状態で、2 次元的な走査手段によって前記試料表面を走査するとともに、制御手段によって前記表面の形状に沿って前記プローブを制御し、前記表面の微小領域に対して、光照射あるいは光検出を行い、試料形状と 2 次元光学情報を同時に測定する走査型プローブ顕微鏡において、前記プローブの先端と前記表面を相対的に水平方向あるいは垂直方向に振動させる振動手段と、前記検出手段が出力する検出信号に基づいて前記プローブの先端部と前記表面の間隔を一定に保つための制御手段を有するとともに、少なくとも請求項 1 から 4 記載のプローブを有することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡。

【請求項 10】 前記プローブの先端部と測定すべき試料あるいは媒体表面との間隔を、前記プローブ先端部と前記表面との間に原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力が作用する動作距離内に近づけた状態で、2 次元的な走査手段によって前記試料表面を走査するとともに、制御手段によって前記表面の形状に沿って前記プローブを制御し、試料形状を測定する走査型プローブ顕微鏡において、前記プローブの変位を検出する変位検出手段と、前記検出手段が出力する検出信号に基づいて前記プローブの先端部と前記表面の間隔を一定に保つための制御手段を有するとともに、少なくとも請求項 1 から 4 記載のプローブを有することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡。

【請求項 11】 前記プローブの先端部と測定すべき試料あるいは媒体表面との間隔を、前記プローブ先端部と前記表面との間に原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力が作用する動作距離内に近づけた状態で、2 次元的な走査手段によって前記試料表面を走査するとともに、制御手段によって前記表面の形状に沿って前記プローブを制御し、前記表面の微小領域に対して、光照射あるいは光検出を行い、試料形状と 2 次元光学情報を同時に測定する走査型プローブ顕微鏡において、前記プローブの変位を検出する変位検出手段と、前記検出手段が出力する検出信号に基づいて前記プローブの先端部と前記表面の間隔を一定に保つための制御手段と、前記プローブのねじれを検出するねじれ検出手段を有するとともに、少なくとも請求項 1 から 4 記載のプローブを有することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡。

【請求項 12】 前記プローブの先端部と測定すべき試料あるいは媒体表面との間隔を、前記プローブ先端部と前記表面との間に原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力が作用する動作距離内に近づけた状態で、2 次元的な走査手段によって前記試料表面を走査するとともに、制御手段によって前記表面の形状に沿って前記プローブを制御し、前記表面の微小領域に対して、光照射あるいは光検出を行い、試料形状と 2 次元光学情報を同時に測定する走査型プローブ顕微鏡において、前記プローブの変位を検出する変位検出手段と、前記検出手段が出力する検出信号に基づいて前記プローブの先端部と前記表面の間隔を一定に保つための制御手段と、前記プローブのねじれを検出するねじれ検出手段を有するとともに、少なくとも請求項 1 から 4 記載のプローブを有することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は被測定物表面を光照射もしくは光励起することにより、固体表面のナノメートル領域における形状観察や光物性測定を行うことを目的とする走査型プローブ顕微鏡に使用する光プローブと光プローブ製造法と走査型プローブ顕微鏡に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスキャピラリーおよび光ファイバーを尖鋭化して作製するアパチャータイプの光プローブが報告されており、マイクロ加工技術の発達に伴い先端部が非常に尖ったプローブを作製することができ、従来の光学顕微鏡の分解能を上まわる光学像を得ることが走査型プローブ顕微鏡により実現できるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の微小開口を有する光プローブにおいて問題となるのは、プローブの尖鋭化に伴い、微小開口におけるエバネッセント場の強度が、入射光に対して、 $1/10000$ から $1/1000000$ と大きく減少してしまう点である。このことが高いS/N比での試料の光学観測や速いスキャンでの光加工・書き込みを妨げている。これを解決するためプローブ先端部にナノメートルサイズの平坦を作製しようとした場合、加工条件に厳密さを要求され、結果、先端形状にばらつきがでてしまうという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するため、光プローブ先端部をナノメートルサイズで平らに加工した。ファイバー内の光を導波するコア部の径が光の波長の長さより細くなると光はトンネル現象でしか通れなくなるために、先端部を細く長く尖らせることは、実用上適さない形状である。光プローブからの光のアウトプットを大きくするためにはテーパ角を大きくし、使用する光の波長の長さより細いコアの長さを短くすると共に、ナノメートルサイズのフラットな形状が先端部にあることが有利である。一方、光プローブを製造する工程は先端形状を安定に再現よく作製するために、ファイバーのコア部を優先的に減少させるエッチング工程と、次にファイバー外形を尖鋭化するエッチング工程を組み合わせることでこれを可能とした。

【0005】これら光プローブ製造工程のうち、ファイバーのコア部を優先的に減少させるエッチング工程にはフッ化水素酸とフッ化アンモニウムの混合比が1:2 (<2) のものをエッチング液とする。ファイバーを尖鋭化するエッチング工程にはフッ化水素酸をエッチング液とし、その場合は逆にファイバークラッド部を優先的にエッチングされる。エッチング液の構成は上記のフッ化水素酸を主成分とする溶液の上にこれらエッチング液より比重が小さくかつ互いに混合かつ反応しない溶液で重ねた2層構造とする。

【0006】また、光プローブの先端部を尖鋭化する工程の補換工程としてファイバーを加熱手段により加熱しながら張力を付加して引張破断する工程とした。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は本発明の第一実施例である光プローブの断面図である。光ファイバー1は、光を伝搬するコア部2と屈折率の異なるクラッド部3からなる。光プローブはその先端部4がナノメートルサイズで平らに微細加工され、外側を先端部4以外を金属膜5で覆われている。金属膜5としては金、白金、アルミニウム、クロム、ニッケル等の光を反射する材料が用いられる。

【0008】図2は本発明の第二実施例である光プローブの先端付近の形状をあらわした図である。図2(A)

に示すように先端付近はストレートな形状や、図2

(B)に示すように鉤型の形状であることが可能である。ストレートな形状の光プローブは、光プローブ先端を試料表面に対して水平に振動させる方式の近接場顕微鏡に搭載する。鉤型形状の光プローブは、光プローブ先端を試料表面に対して垂直に振動させる方式および接触させる方式の近接場顕微鏡に搭載する。

【0009】また先端前部6の外径8は先端後部7の外形よりステップ状に細く加工した形態も可能で、そのことにより光プローブのバネ弾性を小さくすることができ、軟らかい試料表面の観測に適している。図3

(A)、(B)は本発明の第三実施例であるステップ状に外径を細くした光プローブ14とその製造工程の一部を示したものであり、ファイバーをエッチング液に浸した状態を表している。図3(A)はファイバーのコア部2にくぼみ部12をつくる工程である。光ファイバー1の末端の1cmから10cm程度、合成樹脂の被覆を取り除き、表面を清浄にする。端面を劈開により平らにカットし、光ファイバー1の末端から0.5mmから50mmの部分をエッチング液に挿入する。

【0010】エッチング液は、フッ化水素酸を主成分とする第1の溶液層10と、第1の溶液層より比重が小さく、第1の溶液層と互いに反応かつ混合しない第2の溶液層9の2層で構成されている。第1の溶液層10としては、40%濃度のフッ化水素酸水溶液と50%濃度のフッ化アンモニウムからなる混合溶液($\text{HF}:\text{NH}_3\text{F}=1:2$ (<2))が用いられる。第2の溶液層9としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの有機溶媒や、鉱油、植物油、化学合成油などの油脂類が用いられるが、第1の溶液層11より比重が小さく、第1の溶液層10またはと互いに反応かつ混合しない他の溶液も使用可能である。

【0011】図3(B)はファイバーの先端近傍にテーパ部13をつくるエッチング工程を示している。この場合、第1の溶液層11として、40%濃度のフッ化水素酸水溶液を用い、第2の溶液層9は図3(A)で示したものと同一である。第1の溶液層と第2の溶液層の界面でエッチングを行う。この尖鋭化の工程は、Dennis R. Turnerら(US 4,469,554)によって開示されている。フッ酸溶液は揮発性が高いために濃度が徐々に変化してしまうことと人体や環境に対する影響が大きいという問題がある。フッ化水素酸溶液と有機溶液層の2層構造にすることで揮発を防ぐと共に、大気に放出されるフッ酸を押さえる効果もある。

【0012】図3(B)では、化学エッチングによる尖鋭化の工程を示したが、尖鋭化は加熱引き伸ばしの方法によっても実施可能である。図3(C)はその工程を示している。プローブの先端とする部分を加熱しながら、ファイバーを両端に引き伸ばし尖鋭化する。加熱の手段としては、炭酸ガスレーザー光を集光して当てる方法

や、コイル状に巻いた白金線の中央に光ファイバーを通し、白金線に電流を流して加熱する方法を用いることができる。

【0013】このように熱引きで作製した尖鋭化された光プローブの先端部4を平らに加工する場合も図3

(A) (B) に示したものと同一の工程により行う。この場合には加熱引き伸ばしの方法によってファイバーコア部2は先端部4の尖鋭化に伴い先細りの形状であることが構造的に異なっている。以下図4、図5に詳細な工程を説明する図4は本発明の第四実施例である光プローブの製造工程の一部を示したものである。図4(a)はファイバー端面を平らに劈開させた状態を示している。これを図3(a)に示したエッチング液に浸す。すると図4(b)に示すようにファイバーのコア部2が優先的にエッチングされるために、端面にくぼみ部12を作製できる。引き続き、図3(b)に示したエッチング液に浸すことによりクラッド部3が優先的にエッチングできるため図4(c)に示すようなテーパ部13を作製することができる。コア部2を一度へこませてから先端テーパ形状を作ることにより先端部4を平坦にするためのエッチング時間制御が容易になるため図4(d)に示すようなナノメートルサイズの平坦を持つ光プローブを再現性よく作製することができる。

【0014】図5は本発明の第五実施例である光プローブの製造工程の一部を示したものである。図5(a)は熱引き法によりテーパ状に破断したファイバー端面を表している。これを図3(a)に示したエッチング液に浸すと図4(b)に示すようにファイバーのコア部分2が優先的にエッチングされるために、端面にくぼみ部12を作製できる。引き続き、図3(b)に示したエッチング液に浸すことによりクラッド部3が優先的にエッチングできるため図4(c)に示すようなテーパ部13を作製することができる。この場合、最初の熱引き工程で先端のテーパ形状ができているため、図3(B)に示したような2層のエッチング液界面でエッチングする必要はなく先端近傍を完全に第1層11につけてしまってもかまわない。コア部2を一度へこませてから先端テーパ形状を作ることにより先端部を平坦にするためのエッチング時間制御が容易になるため図4(d)に示すようなナノメートルサイズの平坦を持つ光プローブを再現性よく作製することができる。

【0015】図6は本発明の第六実施例である光プローブの製造工程の一部を示したものである。前工程で成形した光ファイバーの、先端部4を除く部分に金属膜5を堆積する工程を表した断面図である。金属膜5の堆積方法としては真空蒸着、スパッタなど異方性を有する薄膜堆積法が用いられ、膜厚は20nmから1000nmの範囲で選択される。堆積方向は図6中に矢印で示しており、先端の後方であり、角度Aが、20度から90度の範囲で選択される。先端部4の大きさは光ファイバー

の平坦化された先端部4の大きさと、金属膜5の膜厚、堆積角度により変化させることができる。

【0016】図4・5・6は図1Aに示した直線状の光伝搬体プローブの製造工程を示したが、同様に図1Bに示した鉤状の光伝搬体プローブを製造することも可能である。光プローブ製造方法による作用及び効果は、プローブ先端が鉤状に成形されている以外、図4・5・6の実施例に示した光伝搬体プローブの製造方法による作用及び効果と変わるところはない。

【0017】図7は本発明の第七実施例である光プローブを搭載した走査型プローブ顕微鏡の例を示している。図1Bの第二実施例に示した鉤状の光プローブ22を、先端後部7で振動手段であるバイモルフ15に設置し、光プローブ22の先端を試料16に対して垂直に振動させ、光プローブ22の先端と試料16の表面の間に作用する原子間力あるいはその他の相互作用に関わる力を光プローブ22の振動特性の変化として変位検出手段17で検出し、光プローブ22の先端と試料17の表面の間隔を一定に保つように制御手段18で制御しながら、XYZ移動機構19により試料を走査して表面形状を測定する構成である。同時に、光学特性測定用光源21の光を光プローブ22に導入し、光プローブ22先端の先端部4から試料16に光を照射し、光学特性測定光検出手段20で検出することによって微小領域の光学特性の測定を行う。

【0018】図7は試料16の裏面で測定光を検出する透過型の構成を示したが、試料表面で測定光を検出する反射型の構成や、光プローブ22で光を検出する構成も可能である。また、通常、変位検出手段17としては光てこが用いられるが、圧電体を有する光プローブを用いることで変位検出手段17は不要となる。また、図7は光プローブ22を振動させる装置構成を示したが、バイモルフ15を振動させないか、バイモルフ15を使用しない装置構成とし、コンタクトモードのAFMとして測定を行うことも可能である。

【0019】さらに、これらの装置にプローブと試料が液体中に保持されるように液だめの覆いを設けることで液中における測定を行うことができる。以上では、光プローブ22について説明を行ってきたが、このプローブはAFM専用のプローブとして用いることができる。この場合は、金属膜5は不要であり、先端はより尖鋭な形状にすることができる。プローブ材料としては、光ファイバー、その他、ガラスファイバー、金属細線等を用いることができる。AFMプローブとして用いた場合の特徴としては、特に液中においてプローブを振動させて原子間力を検出するモードでは、従来AFMプローブが板構造であるため液体の粘性の影響や液体を伝わる外乱振動の影響を受けるのに対し、きわめて安定な共振特性を示し、安定に測定することができる。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による光プローブと光プローブの製造法によれば、従来の光近接場効果を利用した光プローブにおいて、微小開口におけるエバネッセント場の強度が、入射光に対して、大きく減衰してしまったのに対して、微小開口を有する光プローブ先端部分をナノメートルサイズで平らに加工することで、微小開口部に形成されるエバネッセント場の強度を増強する光プローブを提供することが可能になり、S/N比の高い走査型プローブ顕微鏡観察を行うことが可能になった。これによって、蛍光像観察、微小領域のラマン分光、時間分解分光における応用範囲を大きく広げることができた。またメモリーへの応用では書き込み速度を向上することができた。この行程により再現性のよいプローブ作製の生産性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光プローブの構成を表した図である。

【図2】本発明の光プローブの先端付近を示した図である。

【図3】本発明の光プローブのエッチングおよび熱引き工程を示した図である。

【図4】本発明の光プローブの製作工程を示した図である。

【図5】本発明の光プローブの製作工程を示した図である。

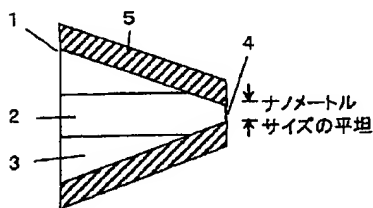
【図6】本発明の光プローブの成膜工程を示した図である。

【図7】本発明の光プローブを近接場顕微鏡に搭載した例を示した図である。

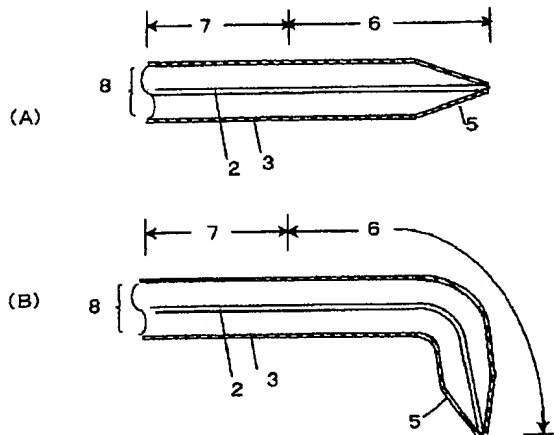
【符号の説明】

- 1・・・光ファイバー
- 2・・・コア部
- 3・・・クラッド部
- 4・・・先端部
- 5・・・金属膜
- 6・・・先端前部
- 7・・・先端後部
- 8・・・外径
- 9・・・第2の溶液層
- 10・・・第1の溶液層
- 11・・・第1の溶液層
- 12・・・くぼみ部
- 13・・・テーパ部
- 14・・・ステップ状に外径を細くした光プローブ
- 15・・・バイモルフ
- 16・・・試料
- 17・・・変位検出手段
- 18・・・制御手段
- 19・・・XYZ移動機構
- 20・・・光学特性測定光検出手段
- 21・・・光学特性測定用光源
- 22・・・光プローブ

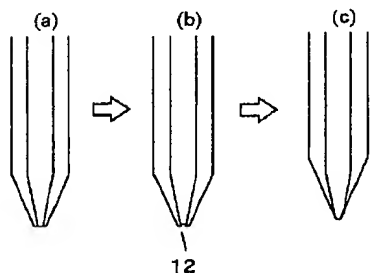
【図1】



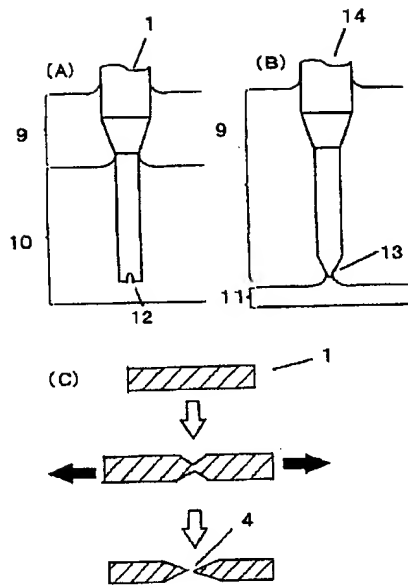
【図2】



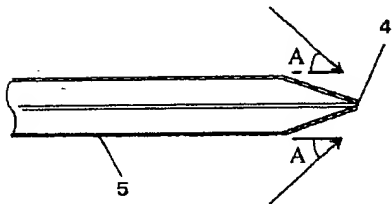
【図5】



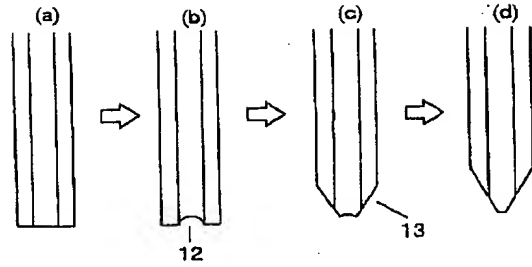
【図 3】



【図 6】



【図 4】



【図 7】

